

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

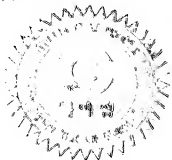
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0085851
Application Number

출원년월일 : 2002년 12월 28일
Date of Application DEC 28, 2002

출원인 : 주식회사 엘지생활건강
Applicant(s) LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.



2003 년 08 월 04 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2002. 12. 28
【발명의 명칭】 냉장고 소취필터용 소취제
【발명의 영문명칭】 Malodor reducing compositions for deodorizing filter of refrigerator

【출원인】

【명칭】 주식회사 엘지생활건강
【출원인코드】 1-2001-013334-8

【대리인】

【성명】 윤향식
【대리인코드】 9-1999-000604-3
【포괄위임등록번호】 2001-030641-4

【발명자】

【성명의 국문표기】 박승규
【성명의 영문표기】 PARK, SEUNG KYU
【주민등록번호】 630524-1565629
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 105동 901호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김중윤
【성명의 영문표기】 KIM, JONG YUN
【주민등록번호】 690915-1030324
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 110동 104호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 송준엽
【성명의 영문표기】 SONG, JUN YE0B
【주민등록번호】 721013-1162824

【우편번호】	440-709
【주소】	경기도 수원시 장안구 조원동 한일타운아파트 133동 502호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강윤석
【성명의 영문표기】	KANG,YUN SEOG
【주민등록번호】	550508-1018339
【우편번호】	305-761
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 106동 1307호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 윤항식 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	3 면 3,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	8 항 365,000 원
【합계】	397,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 소취물질이 침착된 카본나노볼을 함유하는 소취제로서 냉장고의 소취필터에 사용하는 것이다.

본 발명의 카본나노볼은 중공의 코어(Core) 부분과 겹질인 다공성의 셸(Shell) 부분으로 이루어지는 볼(ball) 형상의 탄소 구조체이고, 본 발명의 소취물질이 침착된 카본나노볼은 상기 카본나노볼(carbon nano ball)에 소취성능이 우수한 전이금속이나 그 산화물 또는 알칼리 금속염을 침착한 것이다.

본 발명의 소취물질이 침착된 카본나노볼은 염화구리(Cu(II)Cl_2), 염화망간(Mn(II)Cl_2), 염화 코발트(Co(II)Cl_2), 염화 니켈(Ni(II)Cl_2), 염화철(Fe(III)Cl_3), 염화아연(Zn(II)Cl_2), 요오드화 아연(Zn(II)I_2), 염화바나듐(V(III)Cl_3), 요오드화 칼륨(KI), 요오드산 칼륨(KIO_3), 브롬화 나트륨(NaBr), 요오드화 나트륨(NaI), 브롬화 칼륨(KBr), 질산은(AgNO_3), 염화금(Au(III)Cl_3), 염화루테튬(Ru(III)Cl_3), 염화티타늄(Ti(II)Cl_2), 염화크롬(Cr(II)Cl_3), 염화파라듐(Pd(II)Cl_2) 등으로 이루어지는 화합물 중에서 선택되는 1종의 화합물의 수용액 또는 2종 이상의 화합물의 수용액에 카본나노볼을 함침시켜 제조된다.

본 발명 냉장고 소취필터용 소취물질이 침착된 카본나노볼을 함유하는 소취제는 메틸메르캅탄(Methanthiol), 스티렌(styrene), 암모니아(ammonia), 이황화메틸(dimethyl disulfide), 황화수소(hydrogen sulfide), 트리메틸아민(trimethyl amine), 황화메틸(methyl sulfide), 아세트알데히드(acetaldehyde), 산화질소(nitric oxide), 이산화질소(nitrous oxide), 스티렌

(styrene) 등의 악취 원에 대한 소취 효과 있는 것으로 특히 냉장고의 악취원 암모니아 (ammonia)와 메틸메르캅탄(Methanthiol)에 대한 탁월한 소취 효과가 있는 것이다.

【대표도】

도 2

【색인어】

카본나노블, 탄소 구조체, 탈취, 소취, 메탈 침착 카본나노블.

【명세서】

【발명의 명칭】

냉장고 소취필터용 소취제 {Malodor reducing compositions for deodorizing filter of refrigerator}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 카본나노볼의 제조공정을 나타낸 개략도,

도 2은 소취제의 소취효과를 평가하는 시스템의 구성도,

도 3는 본 발명 소취제의 암모니아에 대한 소취효과를 비교예인 소취물질 침착 활성탄과 비교하여 도시한 그래프,

도 4은 본 발명 소취제의 메틸메르캅탄에 대한 소취효과를 비교예인 소취물질 침착 활성탄과 비교하여 도시한 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<5> 본 발명은 탈취 또는 소취제에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중공의 코어(core) 부분과 겹질을 둘러싸는 다공성의 셸(shell) 부분으로 이루어진 볼(ball) 형상의 탄소 구조체인 카본나노볼에 전이금속이나 그 산화물 또는 알칼리 금속염을 침착시킨 냉장고에서 발생하는 냄새 제거에 탁월한 탈취, 소취효능을 갖는 냉장고 소취필터용 소취제에 관한 것이다.

<6> 일반적으로 냉장고나 에어컨, 기저귀, 생리대, 담배, 신발장, 옷장 등의 생활용품을 사용할 때나 침실이나 화장실, 자동차 실내 등 일상 생활공간에서 활동 시에는 여러 종류의 냄새

와 더불어 악취가 발생하게 되며, 쓰레기 처리장, 폐수처리장 또는 자동차 배기가스를 처리하거나 공장의 매연을 처리하는 등의 산업현장 및 기타 여러 환경에서는 다양한 종류의 악취가 발생하게 된다.

<7> 따라서 일반 가정이나 업소등에서 사용하는 냉장고는 일반적으로 음식물에서 발생하는 악취를 제거하기 위해 소취용 필터를 구비하고 있다. 그러나 최근 냉장고가 점차 대형화 되고 있을 뿐만 아니라 장기간 음식을 보관하려고 하는 경향 때문에 음식물에 의한 냉장고 내부의 악취를 제거할 수 있는 더 강력한 탈취력을 지닌 소취제 및 필터 조성물의 개발이 요구되고 있다.

<8> 상기한 악취는 인체의 후각기관에 도달하는 몇 종류의 휘발성 물질이 화학적, 물리적 반응의 결과로서 비공내의 상피세포에 흡수되어 변화가 생기면 그로 인한 전위적 자극이 발생하여 신경을 통해 뇌에 전달됨으로써 악취를 감지하게 되며, 대표적인 악취 물질로는 메틸메르캅탄(Methanthiol), 황화메틸(methyl sulfide), 이황화메틸(dimethyl disulfide), 황화수소(hydrogen sulfide), 암모니아(ammonia), 트리메틸아민(trimethyl amine), 아세트알데히드(acetaldehyde), 산화질소(nitric oxide), 이산화질소(nitrous oxide), 스티렌(styrene) 등이 있고, 이밖에도 여러 종류의 악취 물질들이 있다.

<9> 통상적으로 사람들이 코로 감지할 수 있는 악취물질의 양은 물질의 종류에 따라 다르나 메틸메르캅탄은 0.12 ppb, 트리메틸아민은 0.11 ppb으로 매우 작은 농도에서도 감지가 가능하지만, 암모니아는 150 ppb, 스티렌은 33 ppb로 다소 농도가 높아야만 인식할 수 있다.

<10> 특히 냉장고 내에서 발생하게 되는 악취는 주로 섭취하는 음식에 의한 저온 부패 현상이나 발효로 인하여 발생하게 되는데 한국에서는 김치 냄새와 생선 냄새, 미국에서는 생선 및 양

파 냄새 그리고 동남아에서는 생선 및 향신료 냄새가 주로 냉장고에서 발생하는 제거하기 힘든 악취 원으로 알려져 있다.

<11> 이러한 냉장고의 악취 원을 분석해 보면, 수십 수백 종의 여러 가지 복합 물질로 이루어져 있다. 예컨대 김치 냄새에는 아세트알데히드, 메틸메르캅탄, 프로필 메르캅탄, 디메틸디설파이드, 아세틸메틸카비놀, 메틸알릴 설파이드, 글리세롤 트리아세테이트 등 80여종의 화합물이 분석되고 있는데 보통 메틸메르캅탄이 김치에 찌든 플라스틱 용기에서 주로 검출되어 김치 냄새의 주요 악취원으로 인식되고 있고, 생선의 냄새는 암모니아, 트리메틸아민, 이소프로필아민, 이소발레릭 알데히드, 메틸 부틸 알데히드, 2-에틸 퓨란, 1-메틸 피롤 등 80여종의 화합물이 분석되고 있는데 트리메틸아민이나 암모니아가 주요 냄새 물질로 보고되고 있다.

<12> 종래부터 상기 각종 악취 물질들로 인한 악취들을 제거하기 위한 연구들이 행하여져 다양한 기술들이 발표되어 있다.

<13> 예를들면, 대한민국특허 공개번호 제1997-0033020호에는 향료물질 및 식물성 복합 액기스를 혼합한 액상 탈취제 조성물이, 대한민국특허 공개번호 제2000-0039604호에는 글리옥살(glyoxal) 및 구연산(citric acid)을 함유하는 소취기능 고형 번기 세정제 조성물이 각각 개시되어 있고, 대한민국특허 공개번호 제2001-0049580호에는 파라티노스 가열 분해물을, 대한민국특허 공개번호 제2001-0085546호에는 시클로덱스트린을 각각 소취제로 사용하는 기술이 개시되어 있으며, 미합중국특허 제5882638호에는 시클로덱스트린을, 일본국특허 공개번호 소60-88558호에는 옥틸 크로토네이트(octyl crotonate)를 소취제로 사용하는 기술이 개시되어 있다.

<14> 또한 상기한 악취제거에는 활성탄이나 침착 활성탄을 소취제로 사용하기도 하는데 대한민국특허 공개번호 제1999-0080808호에는 활성탄의 활성표면에 KI, NiCl₂, CuCl₂, FeCl₃, FeCl

2 , Fe_3O_4 , $MnCl_2$, H_3PO_4 , Na_2CO_3 , $CoCl_2$, $PdCl_2$, $NaOH$ 및 $CaCl_2$ 로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 어느 하나 또는 적어도 두가지 이상의 물질을 함침에 의해 침착시킴으로써 표면에서의 화학반응을 통해 취기강도가 강한 부취제를 흡착, 파괴하기 위한 화학흡착부를 포함하는 것을 특징으로 하는 기술이 개시되어 있으며, 대한민국특허 공개번호 제1995-0014813호에는 철, 크롬, 니켈, 코발트, 망간, 동, 마그네슘, 칼슘 중 일종 이상의 금속산화물이 함침된 활성탄을 냉장고용 탈취제로 사용하는 기술이 개시되어 있고, 미국특허 제6319440호에는 그레놀이나 섬유상 활성탄에 구리이온을 함침시키고 산 처리를 하는 탈취성 개량특허가 소개되어 있다.

<15> 그러나 상기한 종래 기술들에서의 소취제들은 대부분 각양 각색의 악취 물질들에 의해 발생하는 다양한 악취 중 일부의 악취물질로부터 발생하는 악취에 대해서만 탈취 또는 소취 성능을 발휘하는 단점이 있는 것이어서 악취를 발생시키는 각양 각색의 악취물질에 제한적으로밖에 채용할 수 없다고 하는 결점이 있으며, 이러한 단점을 보완하기 위하여 여러 소취제를 혼용하여 사용하려는 시도가 있었으나, 그 소취 성능이 충분하지 못한 실정이다.

<16> 특히 상기한 종래의 탈취, 소취제들을 냉장고 소취필터용 소취제로 사용시 냉장고가 대형화 됨에 따라 소취효과를 충분히 나타내지 못한다고 하는 문제점이 발생할 수 있을 뿐만 아니라 냉장고에 저장하는 식품들을 장기간 보관할 때에도 소취효과가 미미하게 된다고 하는 결점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 본 발명은 상기한 실정을 감안하여 소취성능이 불충분한 종래의 소취제들이 갖는 결점들을 해결하고자 발명한 것으로서, 냉장고 소취필터용으로서 소취물질이 침착된 카본나노볼을 함유하는 소취제를 제공하려는 데 그 목적이 있다.

<18> 본 발명의 다른 목적은 냉장고 내부의 악취원에 대해 소취 효과가 우수한 냉장고 소취필터용 소취제를 제공하려는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<19> 본 발명은 소취물질이 침착된 카본나노볼을 함유하는 소취제로서 냉장고의 소취필터에 사용하는 것이다.

<20> 본 발명의 카본나노볼은 증공의 코어(Core) 부분과 껍질인 다공성의 셸(Shell) 부분으로 이루어지는 볼(ball) 형상의 탄소 구조체이고, 본 발명의 소취물질이 침착된 카본나노볼은 상기 카본나노볼(carbon nano ball)에 소취성능이 우수한 전이금속이나 그 산화물 또는 알칼리 금속염을 침착한 것이다.

<21> 본 발명에서 사용되는 바람직한 카본나노볼(carbon nano ball)은 대한민국 특허출원 제 2002-008376호에 개시된 증공의 코어부분과 탄소섬유들로 이루어지며 다수의 기공들을 포함하도록 형성된 셸 부분을 포함하여 이루어지는 코어-셸 구조의 소취제용 탄소재이다. 상기 소취제용 탄소재는 코어 부분의 지름이 10 내지 1000nm이고, 셸 부분의 두께가 1 내지 500nm이며, 셸 부분에 존재하는 기공들의 입경이 1 내지 100nm인 구형입자 형태의 탄소 구조체로서 증공의 코어 부분과 많은 기공을 가지고 있는 셸 부분으로 이루어져 있는 증공코어 카본 구조체, 코어-셸 카본 구조체 또는 카본 캡슐 등으로 불리는 카본나노볼이다. 상기 카본나노볼은 증공의 코어 부분과 많은 기공을 가지고 있는 셸 부분으로 이루어져 있어 다양한 악취 물질의 흡착성능이 우수하다.

<22> 본 발명에서 사용되는 카본나노볼은 도 1에 도시한 바와 같은 통상의 공정에 따라 제조된다. 본 발명에 사용되는 카본나노볼의 제조방법은 대한민국 특허출원 제2002-008376호에 상

세히 개시되어 있다. 그 제조방법의 일 예를 설명하면, 먼저 실리카 전구체인 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane)으로부터 공지의 스토버 공정(Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. J. Colloid Inter. Sci. 1968, 26, 62)에 의해 구형의 실리카 코어를 합성하고(I 단계), 상기 테트라에톡시실란을 계면활성제와 함께 계속해서 투입, 반응시켜 실리카 코어의 외부 겹질을 다공성 형태로 성장시킨다(II 단계). 이 때 사용 가능한 계면활성제로는 예를 들면, 알킬 테트라메틸 암모늄 브로마이드, 알킬 테트라메틸 암모늄 크로라이드와 같은 양이온계 계면활성제, 노닐 페닐 에톡실레이트, 알킬 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 코폴리머와 같은 비이온계 계면활성제, 알킬 황산 나트륨과 같은 음이온계 계면활성제, 알킬 트리메틸 실란과 같은 실란계 계면활성제 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 계면활성제 표기 중의 알킬은 탄소 사슬이 8개부터 20개까지의 탄화수소(hydrocarbon)를 의미한다. 이어 상기 제 I 단계 및 제 II 단계에서 합성된 실리카 물질(또는 입자)들을 필터링한 후 500℃ 내지 600℃에서 5 내지 7시간 동안 열처리하여 계면활성제를 태워서 제거하면, 계면활성제가 제거된 자리에 일정한 크기의 메조 세공이 형성된다. 다음으로 아크릴로 니트릴, 페놀-포름알데히드, 혹은 디비닐벤젠을 고분자 전구체인 모노머로 사용하여 상기에서 형성된 메조 세공안에 스며들도록 주입(III 단계)시킨다. 상기 고분자 전구체인 모노머(단량체)는 중합반응 시 라디칼 중합반응시키는 것이 바람직하며, 이 때, 사용되는 라디칼 개시제로서는 공지의 개시제, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butylperacetate), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아세틸 퍼옥사이드(acetyl peroxide), 라우릴 퍼옥사이드(lauryl peroxide) 등을 사용할 수 있다.

<23> 상기 고분자 단량체와 라디칼 개시제를 잘 혼합한 후 상기 실리카 입자의 메조 세공에 주입하고, 단량체의 특성에 따라 중합반응시킨다. 이들 중합반응은 해당분야에 공지된 것이나,

일반적으로 60~80 ℃의 온도에서 약 12 시간 동안 중합 반응시켜 고분자 중합체가 함유된 실리카 구조체를 제조한다(IV 단계). 계속하여 고분자 중합체가 함유된 실리카 구조체를 1,000℃의 질소분위기 하에서 탄화시켜 카본나노볼을 합성한다(V 단계). 이어 카본나노볼을 불산이나 가성소다 수용액에 넣어 카본나노볼의 무기 구조체를 녹여냄(VI 단계)으로써 도 1의 VI 과 같은 중공(속이 비어 있는)의 코어(Core) 부분과 껍질인 다공성의 셸(Shell)이 형성된 볼 형상의 탄소 구조체인 카본나노볼을 제조할 수 있다.

<24> 본 발명에 따른 소취물질이 첨착된 카본나노볼은 상기 카본나노볼에 소취물질을 첨착시켜 제조된다. 본 발명에 사용될 수 있는 소취물질로는 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 은(Ag), 금(Au), 바나듐(V), 루테튬(Ru), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 팔라듐(Pd)으로 이루어지는 전이금속 군 중에서 선택되는 어느 하나의 전이금속 또는 2 이상의 전이금속이거나 그 전이금속 산화물이다. 또한 본 발명에 사용될 수 있는 소취물질로 상기 전이금속외에 브롬화 나트륨(NaBr), 요오드화 나트륨(NaI), 브롬화 칼륨(KBr), 요오드화 칼륨(KI), 요오드산 칼륨(KIO₃)으로 이루어지는 화합물 군 중에서 선택되는 어느 하나의 화합물 또는 2 이상의 화합물의 혼합물이어도 좋다.

<25> 소취물질이 첨착된 카본나노볼은 예를 들면, 염화구리(Cu(II)Cl₂), 염화망간(Mn(II)Cl₂), 염화 코발트(Co(II)Cl₂), 염화 니켈(Ni(II)Cl₂), 염화철(Fe(III)Cl₃), 염화아연(Zn(II)Cl₂), 요오드화 아연(Zn(II)I₂), 염화바나듐(V(III)Cl₃), 요오드화 칼륨(KI), 요오드산 칼륨(KIO₃), 브롬화 나트륨(NaBr), 요오드화 나트륨(NaI), 브롬화 칼륨(KBr), 질산은(AgNO₃), 염화금(Au(III)Cl₃), 염화루테튬(Ru(III)Cl₃), 염화티타늄(Ti(II)Cl₂), 염화크롬(Cr(II)Cl₃), 염화팔라듐(Pd(II)Cl₂) 등으로 이루어지는 화합물 중에서 선택되는 1종의 화합물의 수용액 또는 2종 이상의 화합물의 수용액에 카본나노볼을 함침시켜 제조된다. 소취물질의

첨착량은 상기 소취물질의 수용액의 농도나 함침시간 등에 의해 조절할 수 있다. 본 발명에 따른 소취물질의 바람직한 함량비는 소취물질이 첨착된 카본나노볼의 전체중량의 0.01 내지 30 중량부이다.

<26> 본 발명에 따른 소취물질이 첨착된 카본나노볼은 입자 하나의 카본나노볼에 상기 소취물질 중에서 어느 한 종류의 소취물질만이 첨착된 것이거나, 2종류 이상의 소취물질이 첨착된 것일 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 소취물질이 첨착된 카본나노볼을 함유하는 소취제는 악취의 종류에 따라 또는 용도에 따라 소취물질을 다양한 조성으로 조합, 구성될 수 있다. 예를 들면, 1종류의 소취물질만이 첨착된 카본나노볼만을 함유하거나, 각기 다른 1종류의 소취물질만이 첨착된 카본나노볼의 혼합물을 함유하거나, 또는 2종류 이상의 소취물질이 첨착된 카본나노볼의 혼합물을 함유할 수 있다.

<27> 본 발명의 소취물질이 첨착된 카본나노볼을 함유하는 소취제는 다양한 용도에 제공될 수 있다. 본 발명의 소취물질이 첨착된 카본나노볼을 함유하는 소취제는 메틸메르캅탄(Methanthiol), 황화메틸 (methyl sulfide), 이황화메틸 (dimethyl disulfide), 황화수소 (hydrogen sulfide), 암모니아 (ammonia), 트리메틸아민(trimethyl amine), 스티렌 (styrene), 아세트알데히드 (acetaldehyde), 산화질소 (nitric oxide), 이산화질소 (nitrous oxide), 가정의 화장실, 주방, 신발장에서 발생하는 실내 악취와 담배 냄새의 제거에 효과적이어서 예를 들면, 냉장고용, 에어컨용, 공기정화기용, 자동차 실내용, 자동차 배기가스 제거 뿐만 아니라 인체에서 발산하는 악취 제거에도 탁월한 효과를 발휘한다. 또한 본 발명의 소취물질이 첨착된 카본나노볼을 함유하는 소취제는 시트(sheet), 팩(pack) 또는 패드(pad)와 같은 형상의 것에 균일하게 분산 고정시킬 수 있으므로 이들을 소재로 하는 유아 및 성인 실금자용 다이아퍼(diaper)나 여성용 생리대 같은 제품에도 적용될 수 있다.

- <28> 상기한 소취물질이 침착된 카본나노볼을 함유하는 소취제를 냉장의 소취필터용으로 사용할 때에는 다음과 같이 하여 사용한다.
- <29> 소취물질이 침착된 카본나노볼을 그대로 냉장고 소취필터용 소취제로 사용할 수 있다.
- <30> 이 경우 카본나노볼은 쉼의 두께가 50 ~ 500 nm이고, 코어 부분의 지름이 10 ~ 1,000 nm인 것을 사용하게 되며, 소취물질로는 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 아연(Zn), 요오드화 칼륨(KI)으로 이루어지는 전이금속 군 중에서 선택되는 어느 하나의 전이금속 또는 2 이상의 전이금속을 사용하거나 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 아연(Zn), 요오드화 칼륨(KI)의 산화물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 산화물을 사용한다.
- <31> 여기서 소취물질이 침착된 카본나노볼이 소취물질의 침착량이 전체 중량의 0.1 ~ 30 중량부가 되도록 한다.
- <32> 또한 상기 소취물질이 침착된 카본나노볼에다 바인더를 더 혼합하여 성형하여 냉장고 소취필터용 소취제로 사용할 수도 있다.
- <33> 이 때에 바인더로는 제올라이트, 실리카, 소취물질 침착 활성탄 등의 유기 혹은 무기 바인더를 사용하여도 되고, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 등의 고분자 바인더를 사용하여도 된다.
- <34> 이하, 본 발명 냉장고 소취필터용 소취제를 상세하게 설명하다.
- <35> 본 발명 냉장고 소취필터용 소취제는 공 모양의 탄소 구조체인 카본나노볼 에 전이금속 이온이나 산화물 또는 알칼리 금속염을 침착시킨 것인데, 이때 카본나노볼로는 코어의 지름이 수십 내지 수천 nm 크기로서, 바람직하게는 10 ~ 1,000 nm 이고, 쉼의 두께가 수십 내지 수백 nm 바람직하게는 50 ~ 500 nm 인 것을 사용한다.

- <36> 상기 카본나노불을 소취물질로서 구리(Cu), 코발트(Co), 아연(Zn), 철(Fe), 망간(Mn), 요오드화 칼륨(KI)으로 이루어지는 전이금속 군 중에서 선택되는 어느 하나의 전이금속 또는 2 이상의 전이금속을 함유한 수용액이나 또는 구리(Cu), 코발트(Co), 아연(Zn), 철(Fe), 망간(Mn), 요오드화 칼륨(KI)의 산화물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 산화물 수용액 1N(노르말 농도)에 함침 시켜 상온에서 2 ~ 3일 동안 숙성 시킨 후, 여과 과정을 거쳐 70 ~ 110℃에서 건조 시킨다. 이때 열적으로 활성화가 필요한 경우는 고온 처리과정을 거쳐게 된다.
- <37> 이와 같이 하여 조성한 소취물질이 첨착된 카본나노불은 그대로 냉장고 소취필터용 소취제로 사용하거나 바인더와 혼합 성형하여 냉장고 소취필터용 소취제로 사용한다.
- <38> 여기서 바인더로는 제올라이트, 실리카, 소취물질 첨착 활성화탄 등의 유기 혹은 무기 바인더나 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 등의 고분자 바인더를 사용한다.
- <39> 이하 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명의 범위는 후술하는 실시예에 한정되는 것은 아니고 발명의 요지를 이탈하지 않는 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.
- <40> [실시예]
- <41> (카본나노불의 제조 예)
- <42> 실리카 전구체인 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane)으로부터 상기 공지의 스토버 공정에 의해 구형의 실리카 코어를 합성하고, 상기 테트라에톡시실란을 계면활성제인 옥타데실트리메톡시실란(C₁₈-TMS: octadecyltri - methoxysilane)과 함께 계속해서 투입, 반응시킨 후, 필터링하여 실리카 물질(또는 입자)들을 얻고, 이를 550℃에서 5시간동안 열처리하여 계면활성제가 제거된 자리에 일정한 크기의 메조 세공이 형성된 실리카 입자를 얻었다. 다음으로 디비

닐벤젠을 라디칼 개시제인 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile: AIBN)과 잘 혼합한 후 상기 실리카 입자의 메조 세공에 주입하고, 80 °C의 온도에서 약 12 시간 동안 중합 반응시켜 고분자 중합체가 함유된 실리카 구조체를 제조하였다. 계속하여 고분자 중합체가 함유된 실리카 구조체를 1,000°C의 질소분위기 하에서 탄화시켜 카본나노볼을 형성시켰다. 이어 카본나노볼을 불산에 넣어 카본나노볼의 무기 구조체를 녹여내어 냄으로써 도 1의 VI 단계와 같은 중공(속이 비어 있는)의 코어(Core) 부분과 겹칠인 다공성의 셸(Shell)이 형성된 볼 형상의 탄소 구조체인 카본 나노볼을 제조하였다.

<43> (소취물질이 첨착된 카본나노볼의 제조 실시예)

<44> 상기 제조예에서 제조된 카본나노볼을 염화구리(Cu(II)Cl_2), 염화망간(Mn(II)Cl_2), 염화코발트(Co(II)Cl_2), 염화철(Fe(III)Cl_3), 염화아연(Zn(II)Cl_2), 요오드화 아연(Zn(II)I_2), 요오드화 칼륨(KI), 요오드산 칼륨(KIO_3), 브롬화 나트륨(NaBr), 요오드화 나트륨(NaI), 브롬화 칼륨(KBr)의 1노르말(N)수용액에 50시간 동안 함침시킨 후, 여과하고 70°C에서 건조시켜 표 1의 A 내지 C에 나타낸 조성의 소취물질이 첨착된 카본나노볼을 제조하고, 이 것에 폴리프로필렌 고분자 바인더를 소취제 전체중량의 20 중량부를 혼합하여 냉장고 소취필터용 소취제를 조성하였다.

<45> (소취물질이 첨착된 활성탄의 제조 비교예)

<46> 상기 소취물질이 첨착된 카본나노볼의 제조 실시예에서 카본나노볼을 활성탄으로 대체 투입한 것을 제외하고는 상기 소취물질이 첨착된 카본나노볼과 동일한 방법과 동일한 조성의 소취물질이 첨착된 활성탄(표 1의 A 내지 C)을 제조하고, 이 것에 폴리프로필렌 고분자 바인더를 소취제 전체중량의 20 중량부를 혼합하여 냉장고 소취필터용 소취제를 조성하였다.

<47> 【표 1】

< 소취제 조성물의 금속 및 바인더 조성 >			
구 분	탈취, 소취제	금속의 종류(중량비)	바인더(중량비)
A	카본나노볼	구리(1.3)+망간(0.3)	폴리프로필렌(20)
B	카본나노볼	코발트(2.1)+철(0.8)+아연(0.3)	폴리프로필렌(20)
C	카본나노볼	요오드화 칼륨(3.2)+구리(0.8)	폴리프로필렌(20)

<48> 실시예 1

<49> 상기 표 1의 구분 C에 나타난 소취물질 첨착 카본나노볼에 폴리프로필렌 고분자 바인더를 혼합한 본 발명 냉장고 필터용 소취제를 실시예 1로 하여 암모니아에 대한 소취효과를 실험하였다.

<50> 실시예 2

<51> 상기 표 1의 구분 C에 나타난 소취물질 첨착 카본나노볼에 폴리프로필렌 고분자 바인더를 혼합한 본 발명 냉장고 필터용 소취제를 실시예 2로 하여 메틸메르캅탄에 대한 소취효과를 실험하였다.

<52> 비교예 1

<53> 상기 표 1의 구분 C에 나타난 소취물질 첨착 활성탄에 폴리프로필렌 고분자 바인더를 혼합한 소취제를 비교예 1로 하여 암모니아에 대한 소취효과를 실험 하였다.

<54> 비교예 2

<55> 상기 표 1의 구분 C에 나타난 소취물질 첨착 활성탄에 폴리프로필렌 고분자 바인더를 혼합한 소취제를 비교예 2로 하여 메틸메르캅탄에 대한 소취효과를 실험 하였다.

<56> 소취효과 실험은 하기 표 2에 나타난 실험조건에서 실시하였는데, 도 2에 도시한 공지의 시스템을 사용하여 기기분석법으로 실시하였다.

<57> 암모니아에 대한 소취효과 실험인 경우 실시예 1의 소취제와 비교예 1의 소취제를 각각의 튜브 반응기에 0.5g을 투입하고 투입량을 1g까지 증가시켜 가면서 악취인 암모니아 가스를 각각 흘려 보낸 후 배출되는 악취의 농도를 비교 분석하고 그 결과를 하기 표 3 및 도 3에 나타냈다.

<58> 메틸메르캅탄에 대한 소취효과 실험인 경우 실시예 2의 소취제와 비교예 2의 소취제를 각각의 튜브 반응기에 0.01g을 투입하고 투입량을 1g까지 증가시켜 가면서 악취인 메틸메르캅탄 가스를 각각 흘려 보낸 후 배출되는 악취의 농도를 비교 분석하고 그 결과를 하기 표 3 및 도 4에 나타냈다.

<59> 이때 분석기로는 가스 크로마토그래프 혹은 질량분석기를 사용하였고, 상대습도(Relative Humidity)는 습도 변화에 따른 영향을 보기 위해서 통상 0 ~ 100% 범위내에서 실험하는데 본 실험에서는 상대습도 50%에서 실험하였다.

<60> 【표 2】

< 소취효과 실험 조건 >					
흡착가스	흡착온도	상대습도	가스류속	흡착제량	흡착농도
NH ₃	상온	50%	600	0.5 - 1	500
메틸메르캅탄	상온	50%	600	0.01 - 1	50

<61> 여기서 사용한 악취의 농도 분석방법은 배출되는 악취의 농도를 비교예와 실시예간에 비교하여 측정하는 방법으로 소취제의 흡착력이 최대 점을 이루면 이후에는 더 이상의 흡착을 하지 못하고 악취 가스를 방출하게 되는 과과점(Break Point)을 시간으로 표시하는 방법이다.

<62> 【표 3】

< 소취효과 실험 결과 >				
구 분	소취제	악취원(무게)	소취효과	
			과피점(분)	과피점 농도(ppm)
실시에 1	카본나노불	암모니아(0.5g)	80 ~ 90	0
비교예 1	활성탄	암모니아(0.5g)	8 ~ 16	260
실시에 2	카본나노불	메틸메르캅탄(0.01g)	50 ~ 55	0
비교예 2	활성탄	메틸메르캅탄(0.01g)	3 ~ 6	3

<63> 상기 표 3과 도 3으로부터 악취원 암모니아에 대한 소취효과는 본 발명의 소취제 조성물인 실시예 1(소취물질 첨착 카본나노불과 폴리프로필렌 고분자 바인더혼합물)이 종래의 소취제인 비교예 1(소취물질 첨착 활성탄과 폴리프로필렌 고분자 바인더 혼합물)에 비해 과과점(Break Point)에 도달하는 시간이 길었으나, 과과점(Break Point)에서 실시예 1은 암모니아가스가 검출되지 않았으나, 비교예 1은 암모니아가스가 260 ppm의 농도로 검출되어 본 발명 냉장고 소취필터용 소취제가 암모니아가스의 악취제거에 대한 소취능력이 월등하게 우수함을 알 수 있다.

<64> 또한 상기 표 3과 도 4로부터 악취원 메틸메르캅탄에 대한 소취효과는 본 발명의 소취제 조성물인 실시예 2(소취물질 첨착 카본나노불과 폴리프로필렌 고분자 바인더혼합물)가 종래의 비교예 2(소취물질 첨착 활성탄과 폴리프로필렌 고분자 바인더 혼합물)에 비해 과과점(Break Point)에 도달하는 시간은 길었으나, 과과점(Break Point)에서 실시예 2는 메틸메르캅탄이 검출되지 않았으나, 비교예 2는 메틸메르캅탄이 3 ppm의 농도로 검출되어 본 발명 냉장고 소취필터용 소취제가 메틸메르캅탄의 악취제거에 대한 소취능력이 탁월하게 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<65> 상기한 바와 같이 본 발명 냉장고 소취필터용 소취제는 다양한 악취 물질에 대하여 소취 능력이 우수하고, 특히 냉장고의 소취필터에 사용시 김치 및 생선 냄새등 냉장고의 악취제거에 탁월한 효과가 있다.

<66> 또한 소취물질 첨착 카본나노튜브를 소취물질 첨착 활성탄 등과 같은 유기 혹은 무기 바인더나, 폴리에틸렌 도는 폴리프로필렌과 같은 고분자 바인더와 혼합 성형함으로써 성형시 다양한 모양으로 성형할 수 있으므로 냉장고 이외에도 악취를 발생하는 각종 생활용품이나 생활공간, 산업현장 및 기타 여러 가지 환경에서 양호한 탈취, 소취 효능을 갖는 탈취, 소취제로 사용할 수 있는 장점이 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

소취물질이 침착된 카본나노볼을 함유하는 것을 특징으로 하는 냉장고 소취필터용 소취제.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 카본나노볼이 쉘의 두께가 50 ~ 500 nm이고, 코어 부분의 지름이 10 ~ 1,000 nm인 것을 특징으로 하는 냉장고 소취필터용 소취제.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 소취물질이 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 아연(Zn), 요오드화 칼륨(KI)으로 이루어지는 전이금속 군 중에서 선택되는 어느 하나의 전이금속 또는 2 이상의 전이금속인 것을 특징으로 하는 냉장고 소취필터용 소취제.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 소취물질이 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 아연(Zn), 요오드화 칼륨(KI)의 산화물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상인 것을 특징으로 하는 냉장고 소취필터용 소취제.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 2항 내지 제 4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 소취물질이 침착된 카본나노볼이 소취물질의 침착량이 전체 중량의 0.1 ~ 30 중량부인 것을 특징으로 하는 냉장고 필터용 소취제 조성물.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 소취물질이 첨착된 카본나노볼에다 바인더를 혼합하여 성형한 것을 특징으로 하는 냉장고 소취필터용 소취제.

【청구항 7】

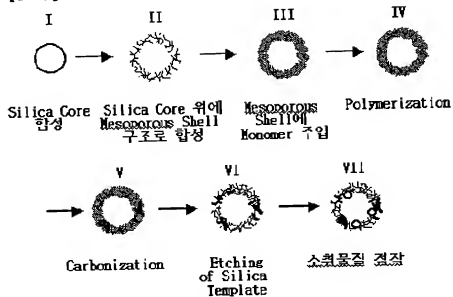
제 6항에 있어서, 상기 바인더가 제올라이트, 실리카, 소취물질 첨착 활성탄의 유기 혹은 무기 바인더인 것을 특징으로 하는 냉장고 필터용 소취제 조성물.

【청구항 8】

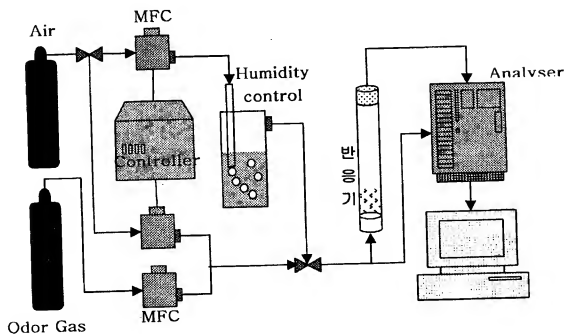
제 6항에 있어서, 상기 바인더가 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 고분자 바인더인 것을 특징으로 하는 냉장고 필터용 소취제 조성물.

【도면】

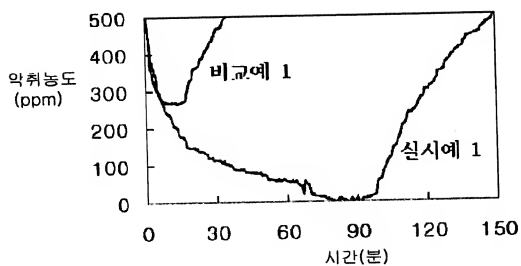
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

